

論文 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和した高炉セメントの塩化物イオン固定化特性宇城 将貴^{*1}・森 泰一郎^{*2}・保利 彰宏^{*3}・盛岡 実^{*4}

要旨： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を 0~9%混和した高炉セメント B 種を水和させると、混和率の増加により hidroカルマイトの生成量が増加した。生成量の増加に伴い、塩水に浸漬した場合のフリーデル氏塩の生成量、固定塩化物イオン量が増加した。加えて、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ の混和率が増加するに従い塩水に浸漬した場合の細孔量の減少が大きくなり、混和率 0%の場合と比較して緻密な硬化体が得られることが確認できた。この結果より、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ を混和した高炉セメント B 種は、フリーデル氏塩の生成による塩化物固定化の化学的な作用に加えて、物理的な空隙構造により塩化物イオン移動抵抗性の向上が期待できる。

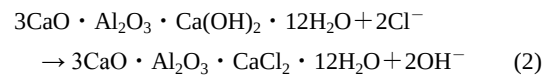
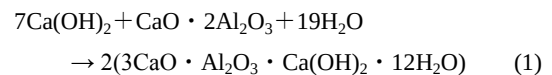
キーワード：高炉セメント B 種、高炉スラグ微粉末、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、固定塩化物イオン、フリーデル氏塩

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物の劣化要因のうち、周りを海に囲まれているわが国において塩害は主要な劣化要因の一つとして挙げられる。海岸部の橋梁は海からの飛来塩分により深刻な被害がもたらされることがある。また、寒冷地では道路の凍結防止のために散布される塩化カルシウムや塩化ナトリウムにより道路橋の床版が劣化することが多く報告されている¹⁾。従来の塩害対策としては、化学耐久性に優れる高炉セメントの使用や、亜硝酸塩、あるいは亜硝酸型の hidroカルマイトを混和する方法が提案されている^{2~4)}。高炉セメントは、混合材量に伴い優れた遮塩性を発揮するが⁵⁾、混合材量に伴い初期の強度発現性が低下するため、養生が不十分であるとその効果が十分に得られないばかりか、ひび割れの発生などで塩化物イオンの拡散を助長してしまうことがあり⁶⁾、混合材量の増加でのみ遮塩性を向上させるのは問題が発生する可能性がある。亜硝酸塩は鉄筋の不動態膜の再生を担うが、それ自体が塩化物イオンの浸透を抑制する機能を持った材料ではなく、塩化物イオンの浸透による塩化カルシウムの生成や Ca の溶脱を抑制することはできない。また、層状化合物である亜硝酸型 hidroカルマイトは層間に存在する亜硝酸イオンが塩化物イオンとイオン交換することで、可溶性の塩化物イオンを固定化すると共に、防錆効果をもつ亜硝酸イオンを放出する。しかしながら、水和物である亜硝酸型 hidroカルマイトは嵩高く、流動性に影響を及ぼすため、混和量を増やした場合には作業性を損なうという課題があった。

他方、盛岡らは、ポルトランドセメント中に $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下、 CA_2 と略記) を混和することで式(1)及び式(2)によって hidroカルマイト (以下、HC と略記)

が多量に生成し、可溶性塩化物イオンをフリーデル氏塩として結晶構造内に固定化し、鋼材腐食の原因となる可溶性塩化物イオンを減少させることを報告している^{7~10)}。



しかしながら、 CA_2 の混和による HC の生成挙動や塩化物イオンの固定化挙動へセメント種類が与える影響については、JIS に規定された普通、早強及び低熱ポルトランドセメントについてしか報告が成されていない¹¹⁾。

そこで、本研究では、従来の塩害対策として用いられている高炉セメントに CA_2 を混和した場合の水和挙動や塩化物イオン固定化能力について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料とセメント硬化体の調製

高炉セメントには混合材量が 43%である市販品の高炉セメント B 種 (以下、BB と略記) を用い、混和材として CA_2 を用いた。BB および CA_2 の化学成分を表-1 に示す。 CA_2 は工業原料の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを出発原料とし、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 0.5 となるように計量し、粉碎混合を行い、水分を適量加えて造粒したものをキルン内温度 1750℃~1850℃に保持したロータリーキルンにて焼成して合成した。徐冷して得られたクリンカーをブレン値 3000 cm^2/g に粉碎したものを用いた。

CA_2 の混和率は BB に対して 0, 3, 6, 9mass%とし、水/粉体比を 50mass%としてセメントペーストを調製し材齢 28 日まで封緘養生を行った。

*1 デンカ(株) 青海工場 セメント・特混研究部 研究員 工修 (正会員)

*2 デンカ(株) 青海工場 セメント・特混研究部 グループリーダー 工修 (正会員)

*3 デンカ(株) 青海工場 セメント・特混研究部 室長 工博

*4 デンカ(株) 青海工場 セメント・特混研究部 部長 工博 (正会員)

表－１ 使用材料

材料	化学成分 (mass%)						密度 (g/cm ³)	ブレン値 (cm ² /g)
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	R ₂ O		
BB	55.2	8.4	25.5	1.9	2.1	0.40	3.02	3860
CA ₂	23.9	67.7	0.6	7.1	0.0	0.20	2.96	3000

2.2 試験項目および試験方法

(1) 塩水浸漬試験

材齢 28 日まで封緘養生を行ったセメント硬化体を粉末、あるいは 2-5mm に粉砕し、NaCl 濃度 10% 水溶液に浸漬した。セメント硬化体と NaCl 濃度 10% 水溶液は質量比で 1:10 とした。浸漬前と浸漬後 28 日経過時点にて、アセトン置換による水和停止を行い、真空乾燥を行って (2)～(5)に記載の分析に供した。

(2) 水和生成物の確認

粉末に粉砕したセメント硬化体について、塩水への浸漬前後で粉末 X 線回折 (XRD) による定性分析を行い、水和物を同定した。

(3) 水和生成物の定量

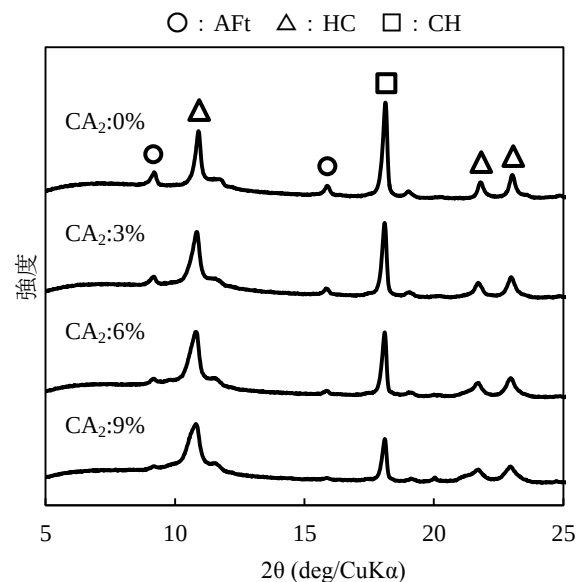
セメント硬化体を粉砕して得られた粉末について、塩水への浸漬前後で、熱重量－示差熱重量分析 (TG-DTA) を行い、水和生成物の定量を行った。測定条件は、昇温速度 20℃/min、N₂ フロー環境下、室温から 1000℃まで昇温とした。150－200℃の減量分を HC の脱水による減量、280－400℃の減量分をフリーデル氏塩の脱水による減量、405－515℃の減量分を CH の脱水による減量と仮定して、DTA 曲線の示差熱ピークに対応する TG 曲線の減量から各生成物を算出した。ただし、CA₂ の混和や塩水浸漬による結合水量の影響を排除するため、強熱減量によって得られた結合水量を除いた未反応粉体を基準として換算した。

(4) 固定塩化物量の定量

セメント硬化体を粉砕して得られた粉末について、塩水への浸漬後に JISA1154 に従い、全塩化物イオン量を定量した。また、JISA1154 の付属書に従い温水抽出塩化物イオン量についても定量した。温水抽出塩化物イオン量を可溶性塩化物イオンとみなし、全塩化物イオン量と可溶性塩化物イオン量の差を固定化塩化物イオン量と定義して、算出した。

(5) 細孔径分布

2-5mm に粉砕したセメント硬化体について、浸漬前後の細孔径分布を水銀圧入法にて測定した。最大圧力は 410MPa として水銀を圧入し、減圧後に再度 410MPa まで加圧した。再加圧時の水銀圧入量を、連続空隙量として算出した。



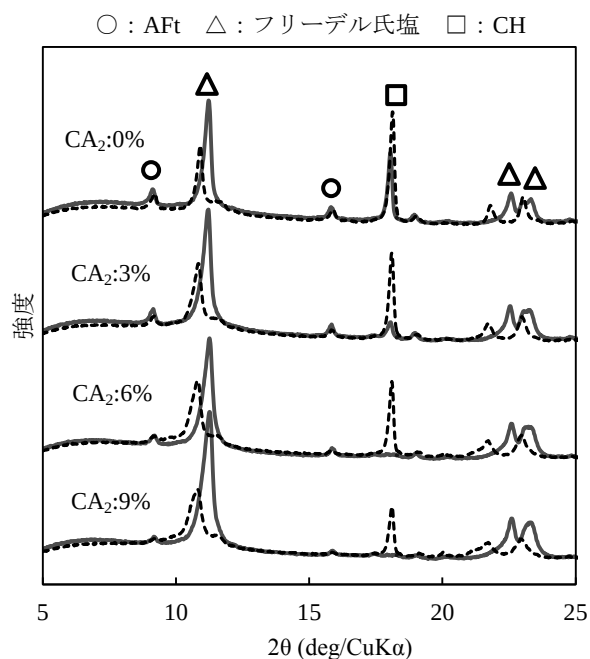
図－１ 塩水浸漬前の XRD パターン

3. 実験結果

3.1 塩水浸漬による水和生成物の変化

図－1に塩水浸漬前のセメント硬化体の XRD パターンを示す。水和生成物としては、エトリンガイト (AFt)、Ca(OH)₂ (以下、CH と略記)、HC のピークが確認された。CH のピーク強度は CA₂ の混和率が増加するのに伴い低下することが確認できる。これは、式(1)に示した反応により CA₂ の混和によってセメントの水和により生成する CH が消費されたためである。また、CA₂ の混和率が 9% の場合でも CH のピークが確認できた。高炉スラグなどの微粉末を混和した系においては、混和材の反応により CH が消費されることが知られているが¹²⁾、この結果より本試験の条件においてはセメントの水和に由来する CH は CA₂ と高炉スラグの反応に対して十分な生成量であると推察される。また、HC は CA₂ の添加量に伴いピーク強度は増加していないが、ピークがブロードになっていることが確認できる。BB では高炉スラグに含まれる Al₂O₃ によって HC が生成し塩化物イオンを固定することが報告されているが¹³⁾、CA₂ の混和により結晶性や生成量が影響されたものと思われる。

次に、塩水浸漬後のセメント硬化体の XRD パターンを図－2 に示す。また、比較として浸漬前の XRD パターンを破線にて併せて示す。いずれの CA₂ 混和率において



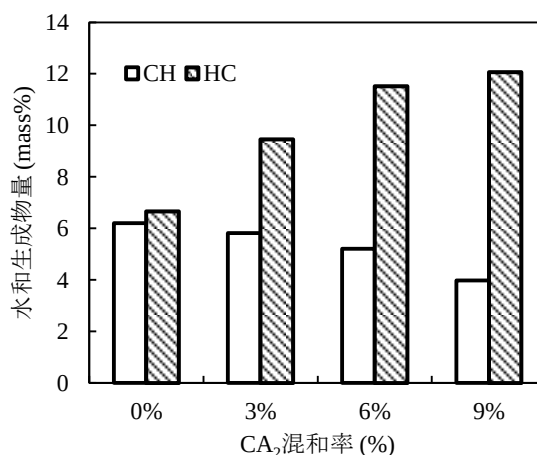
図－２ 塩水浸漬前後の XRD パターン

も、塩水に浸漬することで HC のピークが消失し、代わってフリーデル氏塩のピークが確認できた。これは式(2)に示したように、塩水から供給される塩化物イオンを HC が化学的に、フリーデル氏塩として固定化している事を示している。また、いずれの CA_2 混和率においても HC のピークが消失していることから、本試料の固定塩化物量を評価することで、各 CA_2 混和率において HC がフリーデル氏塩の形で固定可能な塩化物イオンの最大量が評価可能と考えられる。加えて、塩水に浸漬することで水酸化カルシウムのピーク強度が小さくなっていることが確認できる。これは、水溶液から塩化物イオンが供給され、水酸化カルシウムが溶解度の高い塩化カルシウムに変化して水中に溶脱したためと考えられる。 CA_2 の混和率が 6%、9%の系では浸漬により水酸化カルシウムのピークが確認できなくなった。

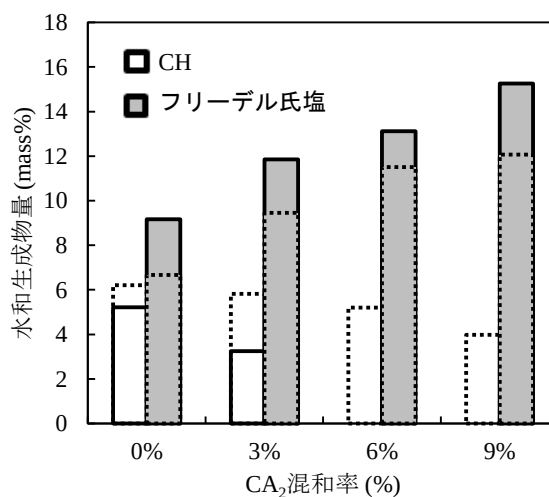
3.2 浸漬前後の水和生成物量

図－３に TG-DTA より算出した、塩水浸漬前のセメント硬化体の CH, HC の生成量を示す。3.1 で示した XRD の測定結果より、 CA_2 を混和することで CH のピークが減少し、HC のピークがブロードに変化することを確認したが、図－３より CA_2 の混和率が増加することで CH 生成量が減少し、HC 生成量が増加することが確認できた。この結果より、BB と CA_2 の組み合わせにおいても式(1)の反応により HC を生成し、塩化物イオン固定化能力を向上可能であると言える。

次に、図－４に TG-DTA より算出した、塩水浸漬後のセメント硬化体の CH, フリーデル氏塩の生成量を示す。また、比較として浸漬前の CH, HC 生成量を破線にて併

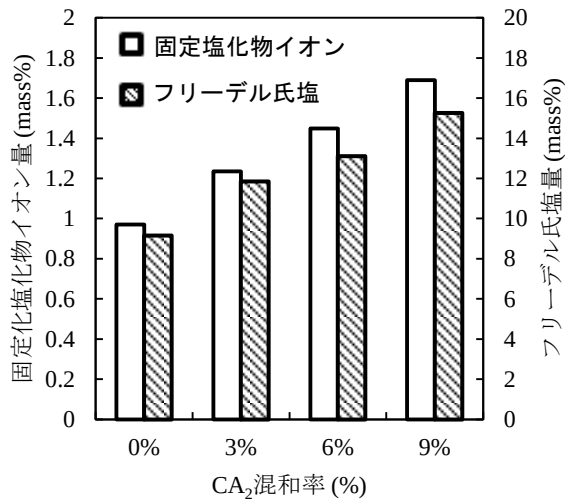


図－３ 浸漬前の水和生成物量

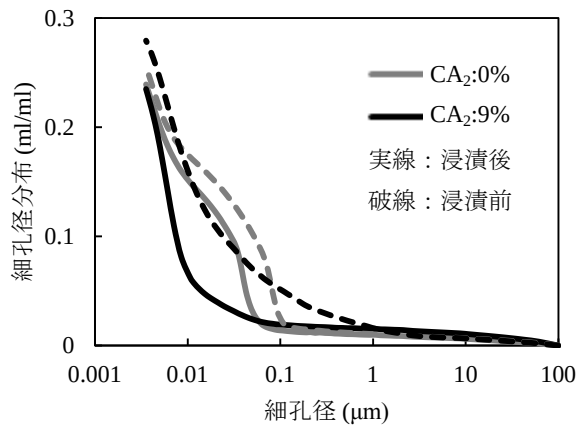


図－４ 浸漬後の水和生成物量

記する。破線で示した浸漬前の CH 量と比較して、いずれの混和率でも CH 量が減少していることが確認できる。これは、塩化物イオンにより水酸化カルシウムが溶解度の高い塩化カルシウムに変化して水中に溶脱したためであり、3.1 の結果とも一致する。しかしながら、 CA_2 の混和率が増加するに従い溶出する CH 量が増加している結果となった。過去の報告において、 CA_2 を混和することで硬化体を塩水に浸漬した場合の溶出量が減少することが報告されており⁸⁾、本結果の要因が BB と CA_2 を併用した場合に特有の現象なのか更なる検討が必要と思われる。加えて、Ca の溶脱が硬化体の空隙構造、塩化物イオン移動抵抗性に与える影響についても評価が必要である。一方、フリーデル氏塩は CA_2 の混和量が増加するのに従い増加していることが確認できた。加えて、浸漬前の HC の生成量とも相関が確認できたことから、式(2)に示した反応にて可溶性塩化物イオンをフリーデル氏塩として結晶構造内に固定化していると推察される。



図－５ 固定塩化物イオン量



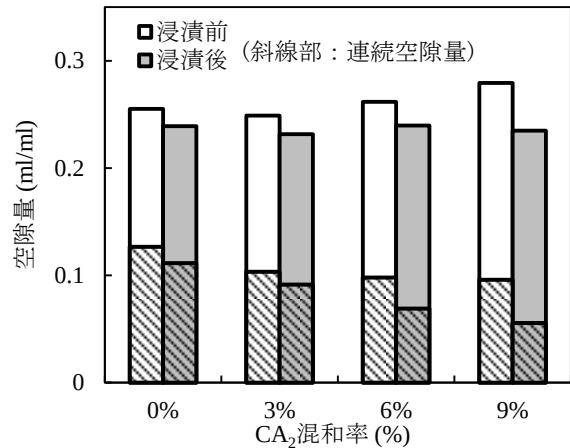
図－７ 浸漬前後の細孔径分布

3.3 セメント硬化体の固定塩化物イオン量

図－５に CA₂ 混和率と全塩化物イオン量と温水抽出塩化物イオン量より算出した固定化塩化物イオン量の関係を示す。併せて、TG-DTA より算出したフリーデル氏塩量を併記する。CA₂ の混和率が増加するに伴い、固定塩化物イオン量が増加しており、CA₂ により多量の可溶性塩化物イオンを鉄筋の腐食には直接関わりの無い固定化塩化物イオンとすることが可能であることが確認できる。また、併せて示したフリーデル氏塩の定量結果とも相関が確認できることから、BB においても CA₂ を混和することで、より多くの塩化物イオンがフリーデル氏塩として固定化されることを確認できた。この結果より、実構造物においても、浸透した塩化物イオンを鋼材腐食に対して無害化することが期待できる。

3.4 浸漬前後の細孔構造

図－６に、浸漬前後での CA₂ 混和率と全空隙量、全空隙量に占める連続空隙量（斜線部分）の関係を示す。加えて、CA₂ 混和率 0%、9%における浸漬前後の細孔径分布を図－７に示す（破線：浸漬前、実線：浸漬後）。図－



図－６ 浸漬前後の空隙量

6より CA₂ の混和率が増加することで総空隙量が増加していることが、図－７より CA₂ を混和することで特に 0.1～1μm の細孔が増加していることが確認できる。セメントと CA₂ を併用した場合に、細孔構造が変化し粗大な空隙が増加することで硬化体の圧縮強度が低下することから HC の生成が必ずしも硬化体の緻密化や強度増加につながらないことが報告されているが⁸⁻¹¹⁾、BB との併用においても同様の結果となり粗大な空隙による圧縮強度の低下が予期される。一方で、CA₂ 混和率の増加に伴い図－６に斜線で示した連続空隙量は減少していることが確認できる。連続性を有する空隙が減少することで物質透過性が減少するため、塩化物の浸透等に対する耐久性の向上が期待できる^{14,15)}。

次に、塩水浸漬による空隙量変化に着目すると、いずれの混和率においても空隙量、連続空隙量が減少していることが確認できる。この減少量は CA₂ の混和率が増加するのに伴い増加している。HC がフリーデル氏塩として塩化物イオンを固定した場合は密度が 2.02(g/cm³)から 2.09(g/cm³)になるため硬化体が緻密化することを報告しているが¹⁰⁾、BB においても CA₂ の混和率が増加するに伴い HC、フリーデル氏塩が増加したため、空隙の減少量が増大したと考えられる。また、図－７より、浸漬後では 0.1～1μm の粗大な細孔量が無混和の系と同等まで減少していることが確認できる。3.2 において、CA₂ の混和率が増加するに伴い溶出する CH 量が増加しており物質の透過性が增大することが危惧されたが¹⁶⁾、本試験より明らかとなった細孔構造の変化より、BB に CA₂ を混和することで、物理的な空隙構造により塩化物イオン移動抵抗性の向上が期待できることが確認された。

5. まとめ

CA₂ を混和した高炉セメントの水和挙動や塩化物イオン固定化能力について検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) BB に CA_2 を 0-9% 混和して水和した場合、水和生成物として AFt, HC, CH のピークが確認された。
- (2) CA_2 の混和率が増加するのに伴い HC 生成量が増加し、CH が減少したことから、BB においても CA_2 の混和により式(1)の反応が進行し、塩化物固定化能力の向上が可能であることが確認できた。
- (3) 塩水に浸漬することで HC のピークが消失し、フリーデル氏塩のピークが現出した。加えて、CH のピークが減少した。
- (4) CA_2 の混和率が増加するのに伴いフリーデル氏塩の生成量が増加しており、BB においても CA_2 の混和により式(2)の反応が進行し、塩化物イオンの固定量が向上することを確認した。
- (5) CA_2 の混和率が増加するのに伴い、固定塩化物イオン量が増加することが確認できた。固定塩化物イオン量の増加とフリーデル氏塩生成量の相関より、 CA_2 を混和した硬化体に塩化物イオンが供給されると式(1)、(2)の反応が進行し、多くの塩化物イオンが固定化、つまり鋼材腐食に対し無害化されることが期待できる。
- (6) 塩水に浸漬する前では、 CA_2 の混和率が増加するのに伴い全空隙量は増加したが、連続空隙量は減少した。 CA_2 の混和により、特に $0.1\sim 1\mu m$ の粗大な空隙の増加が確認された。
- (7) 塩水に浸漬することで硬化体の空隙量は減少し、減少量は CA_2 混和率が増加するのに伴い増加した。
- (8) CA_2 を混和することで、BB においても塩水浸漬後は無混和に比べて緻密な硬化体を得られることが確認された。
- (9) CA_2 を混和することで、BB は、フリーデル氏塩の生成による塩化物固定化の化学的な作用に加えて、物理的な空隙構造により塩化物イオン移動抵抗性の向上が期待できることが確認された。

参考文献

- 1) 岸谷孝一ほか：コンクリート構造物の耐久性シリーズ；塩害(Ⅰ)，技報堂，p. 89-110，1986.5
- 2) 高倉誠，堀孝廣，中村裕二：高濃度亜硝酸塩含有モルタルの防錆効果に関する研究，セメント技術年報，No. 42，pp. 379-382，1988.12
- 3) 小瀧秀樹，飯島亨，高田潤，立松英信：亜硝酸型ハイドロカルマイトを含むモルタルの防錆効果(1)，第 96 回無機マテリアル学会学術講演会講演要旨集，pp. 48-49，1998.6
- 4) 飯島亨，高田潤，立松英信，小瀧秀樹：亜硝酸型ハイドロカルマイトを含むモルタルの防錆効果(2)，第 97 回無機マテリアル学会学術講演会講演要旨集，pp. 66-67，1998.11
- 5) 高鳴笛ほか：高炉セメントコンクリートの塩化物イオン拡散係数評価に関する考察，土木学会第 64 回年次学術講演会講演概要集，pp. 165-166，2009.9
- 6) 大賀宏幸，平間貴司，国府勝郎：塩化物透過性に及ぼす高炉スラグ微粉末混和の影響，土木学会第 50 回年次学術講演会概要集，pp. 244-245，1995.9
- 7) 盛岡実ほか：セメント混和材およびそれを用いたセメント組成物，特開 2005-104828 公報，2005.4
- 8) 田原和人，山本賢司，芦田公伸，盛岡実： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力，セメント・コンクリート論文集，No. 64，pp. 428-434，2011.2
- 9) 福留祐一，武若耕司，山口明伸，前菌祐也： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 微粉末を混合したコンクリートの耐久性に関する基礎的研究，セメント・コンクリート論文集，No. 66，pp. 472-478，2013.2
- 10) 盛岡実ほか： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ の塩化物イオンの拡散抑制効果とその機構，土木学会 コンクリート技術シリーズ No. 89，混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会（333 委員会）報告書 No. 2，pp. 443-448，2010.5
- 11) 田原和人，宮口克一，盛岡実，武若耕司： $CaO \cdot 2Al_2O_3$ を混和した種類の異なるセメント硬化体の水和挙動及び塩化物イオン固定化能力，セメント・コンクリート論文集，No. 65，pp. 427-434，2012.2
- 12) H. F. W. Taylor：Cement Chemistry 2nd edition, Thomas Telford, pp. 261-262，1997.12
- 13) 石田哲也，宮原 茂禎，丸屋剛：ポルトランドセメントおよび混和材を使用したモルタルの塩素固定化特性，土木学会論文集，Vol. 63，No.1，pp. 14-26，2007.10
- 14) 斎藤豪，大即信明，橋本勝文，坂井悦郎：水銀圧入式ポロシメータの加圧減圧履歴曲線を用いたモルタル供試体の空げき連続性評価，Journal of the Society of Inorganic Materials, Vol.16，No. 340，pp. 158-164，2009.5
- 15) 吉田 亮，水野 浩平，岸 利治，梅原秀哲：水銀漸次繰返し圧入法で抽出するモルタル硬化体のインクボトル空隙および連続空隙に関する一考察，セメント・コンクリート論文集，No. 69，pp. 235-242，2016.3
- 16) 橋本勝文，大即信明，斎藤豪：モルタルの Ca 溶脱に伴う空隙構造の変化が Cl⁻の拡散係数に及ぼす影響，土木学会第 63 回年次学術講演会講演概要集，pp. 615-616，2008.9

